

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

⑤

Int. Cl. 2:

C 08 F 10/08

①⑨ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



⑪

Patentschrift 23 06 667

⑫

Aktenzeichen: P 23 06 667.3-44

⑬

Anmeldetag: 10. 2. 73

⑭

Offenlegungstag: 5. 9. 74

⑮

Bekanntmachungstag: 22. 3. 79

⑯

Ausgabetag: 8. 11. 79

Patentschrift stimmt mit der Auslegeschrift überein

⑰

Unionspriorität:

⑳ ㉑ ㉒

㉔

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von weitgehend amorphen Buten-1-polymeren

㉖

Patentiert für: Chemische Werke Hüls AG, 4370 Marl

㉘

Erfinder: Baxmann, Fritz, Dr.; Dietrich, Johann; Dittmann, Walter, D
Frese, Albert, Dr.; Kilian, Wolfgang, Dr.; 4370 Marl

㉚

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

DE-OS 19 48 623

US 33 24 098

DE 23 06 667 C 3

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von weitgehend amorphen Buten-1-polymeren nach dem Niederdruckverfahren durch Polymerisation von Buten-1, allein oder in Gegenwart von 0,1 bis 30 Gewichtsprozent, bezogen auf Buten-1, anderer Olefine, in Lösung in Buten-1 bzw. in einer Buten-1, Buten-2 und Butan enthaltenden C₄-Fraktion bei Temperaturen von 40 bis 120°C mit einem Mischkontakt aus kristallinem TiCl₃·n AlCl₃ und einem Aluminiumtrialkyl mit C₂- bis C₄-Alkylgruppen bei Atomverhältnissen Al:Ti von 1,5 bis 3,0, dadurch gekennzeichnet, daß man als TiCl₃·n AlCl₃-Präparat ein durch Reduktion von TiCl₄ mit Aluminium erhaltenes Produkt mit $n = 0,3 - 0,33$ einsetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Aluminiumtrialkyl Aluminiumtriisobutyl einsetzt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Co- bzw. Termonomere Propen und/oder Äthen einsetzt.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von weitgehend amorphen Buten-1-polymeren nach dem Niederdruckverfahren durch Polymerisation von Buten-1, allein oder in Gegenwart von 0,1 bis 30 Gewichtsprozent, bezogen auf Buten-1, anderer Olefine, in Lösung in Buten-1 bzw. in einer Buten-1, Buten-2 und Butan enthaltenden C₄-Fraktion bei Temperaturen von 40 bis 120°C mit einem Mischkontakt aus kristallinem TiCl₃·n AlCl₃ und einem Aluminiumtrialkyl mit C₂- bis C₄-Alkylgruppen bei Atomverhältnissen Al:Ti von 1,5 bis 3,0.

Für verschiedene Einsatzgebiete, z. B. für Beschichtungs- und Dichtungsmassen sowie für Verguß- und Klebmassen, werden weitgehend amorphe Polyolefine, insbesondere das weitgehend amorphe Polybuten-1 benötigt.

Es ist bekannt, amorphe Polymere durch Polymerisation von α -olefinischen Kohlenwasserstoffen mit Katalysatoren, die durch Umsetzung von Verbindungen der Metalle der IV. bis VI. Nebengruppe des Periodischen Systems, einschließlich Thorium und Uran, mit metallorganischen Verbindungen von Metallen der II. oder III. Gruppe des Periodischen Systems, insbesondere des Aluminiums, Magnesiums oder Zinks, erhalten worden sind, herzustellen.

Nach der DE-AS 17 95 483 sollen die eingesetzten Kontakte flüssig oder gelöst oder feindispers sein und vorzugsweise aus flüssigen oder kohlenwasserstofflöslichen Verbindungen der Metalle der IV. bis VI. Nebengruppe des Periodischen Systems in ihrer höchsten Wertigkeit erhalten werden. Wenn die Katalysatoren nicht flüssig oder gelöst sind, muß man durch geeignete Maßnahmen für den feinen Dispersionsgrad sorgen. Demgegenüber soll die Polymerisation mit Kontakten, die gröber dispers sind oder mehr kristalline Teilchen enthalten, zu überwiegend oder ausschließlich isotaktischen und kristallinen Polymeren führen. Daher soll man die feiner dispergierten Teile durch Filtration, Dekantation, Sedimentieren, Zentrifugieren oder dergleichen Methoden abtrennen. Weiterhin soll z. B. die

Reduktion von Titantrichlorid unter solchen Umständen erfolgen, daß sich keine oder die geringstmöglichen Mengen kristalliner Anteile bilden.

Nach den Angaben dieser Auslegeschrift besteht eine wesentliche Möglichkeit zur Herstellung amorpher, ataktischer Polymerisate darin, als Ausgangsstoffe Schwermetalle zu verwenden, die in einer höheren Wertigkeit, insbesondere ihrer Maximalwertigkeit, vorliegen. Weiterhin wird gefordert, zur Herstellung von Polyolefinen überwiegend oder ausschließlich amorpher und nicht isotaktischer Beschaffenheit von flüssigen oder gelösten Katalysatoren auszugehen und bei deren Herstellung dafür zu sorgen, daß die Katalysatoren in Lösung gehen. Weiterhin gilt es als zweckmäßig, daß die Katalysatoren unter Verwendung von lyophilen Gruppen wie Hydroxy- oder Alkoxygruppen hergestellt werden.

Zur Aktivierung soll man metallorganische Verbindungen mit mehr als 4, vorzugsweise 6 bis 16 Kohlenstoffatome enthaltenden Alkylgruppen einsetzen. Durch Aktivierung mit metallorganischen Verbindungen, die neben Alkylgruppen Halogenatome enthalten, soll die Polymerisation schließlich in Richtung der Herstellung von Polyolefinen überwiegend oder ausschließlich amorpher Beschaffenheit gelenkt werden.

Überraschend ist dieses Verfahren aber zur Herstellung von weitgehend amorphem Polybuten-1 und dessen Copolymeren weitgehend ungeeignet. So wird bei der Aktivierung mit halogenhaltigen metallorganischen Verbindungen, z. B. mit Aluminiumdiäthylchlorid, Polybuten-1 mit wesentlich höherer statt niedriger Kristallinität erhalten. Eine Polymerisation mit Hydroxy- oder Alkoxygruppen enthaltenden Schwermetallverbindungen wie z. B. Chlortitansäureestern, Titantristern, Titanhydroxid ist bei Buten-1 als Monomeren wegen der geringen Kontaktaktivität auch bei höheren Kontaktkonzentrationen praktisch nicht möglich. Auch eine Polymerisation von Buten-1 mit Hilfe von Alkoxygruppen enthaltenden Aluminiumalkylverbindungen scheidet wegen der zu geringen Kontaktaktivität praktisch aus. Ebenfalls haben die bevorzugt empfohlenen flüssigen oder kohlenwasserstofflöslichen Schwermetallverbindungen bei der Polymerisation von Buten-1 zu amorphem Polybuten-1 nur eine ungenügende Aktivität. Das gleiche gilt für Kontakte mit metallorganischen Verbindungen, die Alkylgruppen mit mehr als 4 Kohlenstoffatomen enthalten, bei der Polymerisation des Buten-1.

Die US-PS 33 24 098 offenbart ein Verfahren zur Polymerisation von Buten-1 in Gegenwart von Isobuten bei etwa 55°C an Kontakten aus z. B. 3 TiCl₃·AlCl₃ und Dialkylaluminiumchlorid. Hierbei entsteht aber kristallines, isotaktisches Polybuten-1, so daß übereinstimmend mit der DE-AS 17 95 483 zu erwarten war, daß man mit kristallinem Titantrichlorid weitgehend amorphes Polybuten-1 nicht herstellen kann.

Damit stellt sich die Aufgabe nach Schaffung eines brauchbaren Verfahrens zur Herstellung von weitgehend amorphen Homo-, Co- und Terpolymeren des Buten-1.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man als kristallines TiCl₃·n AlCl₃-Präparat ein durch Reduktion von TiCl₄ mit Aluminium erhaltenes Produkt mit $n = 0,3 - 0,33$ einsetzt.

Das zu polymerisierende Buten-1, das gegebenenfalls zugleich als Lösungsmittel für die Polymerisation dient, soll weitestgehend frei sein von Verbindungen mit aktivem Wasserstoff, insbesondere von Wasser, Alko-

holen und Mercaptanen, von Acetylenkohlenwasserstoffen und von mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffen wie Butadien, insbesondere Butadien-1,2 und Propadien, sowie von Sauerstoff.

Isobuten erniedrigt in größeren Mengen die Polymerisationsgeschwindigkeit. Der Isobuten-Anteil sollte daher bevorzugt unter 10%, bezogen auf Buten-1, liegen.

Die andernfalls als Lösungsmittel dienende C₄-Fraktion soll vorzugsweise mindestens 40% Buten-1 enthalten, das Verhältnis von Buten-2 zu Butan kann beliebig sein, vorzugsweise wird die bei Raffinerie anfallende C₄-Fraktion eingesetzt. Als Lösungsmittel eignet sich auch reines Buten-2 oder Butan. In solchen Mischungen, die neben Buten-1 auch Buten-2 enthalten, polymerisiert das letztere praktisch nicht.

Man kann das Buten-1 rein oder in Mischung mit 0,1 bis 30 Gewichtsprozent, bevorzugt 1 bis 20 Gewichtsprozent, anderer Olefine, wie Äthen, Propen, Penten, Hexen-1, Dodecen-1, bevorzugt Propen und Äthen, polymerisieren. Äthen, Hexen-1 und auch Dodecen-1 erniedrigen die Kristallinität stärker als z. B. Propen, Propen wird daher in höheren Anteilen eingesetzt.

Als TiCl₃-nAlCl₃ eignet sich vorzugsweise TiCl₃-0,3 AlCl₃, das nach den Angaben der DE-AS 17 95 483 zur Herstellung von weitgehend amorphem Polybuten-1 völlig ungeeignet sein sollte. Eine Trennung in Fraktionen, die feiner disperse und weniger kristalline Teilchen enthalten, ist nicht erforderlich.

Als Aluminiumtrialkyle eignen sich Aluminiumtriäthyl, Aluminiumtripropyl, Aluminiumtributyl und vorzugsweise Aluminiumtriisobutyl.

Man bereitet den Mischkatalysator, indem man das Aluminiumtrialkyl und das TiCl₃-nAlCl₃, z. B. bei der Polymerisationstemperatur in den Polymerisationsreaktor gibt. Ein vorhergehendes Mischen der Komponenten ist möglich, aber nicht erforderlich. Das Molverhältnis Al : Ti beträgt im fertigen Mischkatalysator vorzugsweise 2,5 bis 3,0.

Dieser Kontakt hat eine ausgezeichnete Aktivität. Die Polymerisation kann daher schon bei sehr niedrigen Kontaktkonzentrationen z. B. von 0,01 bis 0,3 mMol TiCl₃/l durchgeführt werden. Aus diesem Grunde setzt man den Kontakt in Mengen von zweckmäßig 0,01 bis 1, bevorzugt 0,05 bis 0,3 mMol TiCl₃/l, bezogen auf die gesamte flüssige Phase bei der Polymerisation ein. Größere Kontaktmengen sind bei Anwesenheit von Verunreinigungen erforderlich.

Erfindungsgemäß werden Katalysatorausbeuten von 2530 bis 37 700 Gewichtsteilen Polybuten-1/Gewichtsteil TiCl₃-Katalysator erreicht. Gegenüber der DE-OS 19 48 623, bei der ein amorphes Polybuten-1 in Katalysatorausbeuten von 260 Gewichtsteilen Polybuten-1/Gewichtsteil Titankatalysator erhalten wird, ist die Katalysatorausbeute um das 10- bis mehr als das 100fache gesteigert.

Das Molekulargewicht regelt man während der Polymerisation in an sich bekannter Weise zweckmäßig durch Zusatz von Wasserstoff zum Olefin. Durch Temperaturerhöhung kann ebenfalls in bekannter Weise das Molekulargewicht erniedrigt werden.

Die Polymerisation erfolgt in Lösung, vorzugsweise ohne Zusatz eines weiteren Lösungsmittels, kontinuierlich oder diskontinuierlich.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen weitgehend amorphen Homo-, Co- und Terpolymeren des Buten-1 haben ätherlösliche Anteile von 60 bis 98%, vorzugsweise von 70 bis 95%.

Das Verfahren gestattet es leicht, ein weitgehend amorphes Buten-1-polymeres mit RSV-Werten von 0,3 bis 0,6 dl/g herzustellen, das für viele Anwendungszwecke optimal ist; es erlaubt aber auch ohne weiteres die Gewinnung solcher Polymeren, deren RSV-Werte außerhalb dieses engen Bereiches liegen. Dies ist aus den Beispielen ersichtlich.

Beispiel 1

Mit Hilfe eines Mischkontaktes aus 0,003 Gewichtsteilen eines kristallinen Titantrichlorids in Form eines handelsüblichen Aluminium-reduzierten TiCl₃ (TiCl₃-0,33 AlCl₃) und 0,01 Gewichtsteilen Aluminiumtriisobutyl (Atomverhältnis Al : Ti = 2,6) wird Buten-1 in 120 Gewichtsteilen Buten-1 (98%ig) bei 100°C und einem Gesamtdruck von 19 bis 15 atü in einem Rührkessel polymerisiert. Nach einer Polymerisationszeit von 3 Stunden wird die Polymerisation durch Zugabe von 0,1 Gewichtsteil Wasser abgestoppt. In einem Verdampfer wird das nicht umgesetzte Buten verdampft und die Schmelze des weitgehend amorphen Polybuten-1 bei einer Temperatur von 150°C abgelassen. Das bei einem Umsatz von 91% erhaltene Polybuten-1 hat folgende Eigenschaftswerte:

RSV	0,6 dl/g
M _v : 150 000	
Ätherextrakt	78%
Penetration	13,2
Schmelzviskosität	85 000 cP/170°C

Beispiel 2

In einem druckfesten Rührkessel wird Buten-1 in 120 Gewichtsteilen eines C₄-Schnittes, der 47% Buten-1, 45% Buten-2 und 8% Butan enthält, mit Hilfe eines Mischkontaktes aus 0,02 Gewichtsteilen eines durch Reduktion von TiCl₄ mit Al erhaltenen kristallinen Titantrichlorids TiCl₃-0,33 AlCl₃ und 0,072 Gewichtsteilen Aluminiumtriisobutyl (Atomverhältnis Al : Ti = 2,6) bei einer Temperatur von 80 bis 120°C, einem Wasserstoffpartialdruck von 0,2 at bei einem Gesamtdruck von 12 atü polymerisiert. Nach einer Polymerisationszeit von 2 Stunden wird das nicht umgesetzte Buten-Butan-Gemisch abgedampft bei Temperaturen bis 120°C. Die Schmelze des weitgehend amorphen Polybuten-1 wird bei dieser Temperatur flüssig abgelassen. Der Umsatz beträgt 90%. Das Polybuten-1 hat folgende Eigenschaftswerte:

RSV	1,1 dl/g
M _v : 350 000	
Ätherextrakt	68%
Penetration	12,6
Schmelzviskosität	184 000 cP/170°C
Anteil Buten-2	0

Beispiel 3

In einem druckfesten Rührkessel werden stündlich 2,6 Gewichtsteile eines C₄-Schnittes, der 49% Buten-1, 43% Buten-2 und 8% Butan enthält, 0,25 Gewichtsteile Propen, 0,00004 Gewichtsteile eines durch Reduktion von TiCl₄ mit Al erhaltenen kristallinen TiCl₃-0,3 AlCl₃ und 0,00014 Gewichtsteile Aluminiumtriisobutyl (Atom-

verhältnis Al:Ti = 1,8) bei 60°C eingefahren. Die Polymerisation erfolgt bei einem Wasserstoffpartialdruck von 2 at bei einem Gesamtdruck von 9 atü. Nach einer durchschnittlichen Verweilzeit von 18 Stunden wird die Polymerlösung kontinuierlich über ein vom Stand im Polymerisationskessel gesteuertes Absperrorgan in einen Fallstromverdampfer gefahren, in den zusätzlich stündlich 0,004 Gewichtsteile einer 10prozentigen wäßrigen Ammoniaklösung verdunstet werden. Bei einer Temperatur von 190°C werden die nicht umgesetzten Kohlenwasserstoffe mit niedrigsiedenden Oligomeren abgetrennt und die Schmelze des weitgehend amorphen Buten-1-Propen-Copolymeren abgelassen. Man erhält stündlich 1 Gewichtsteil des weitgehend amorphen Polymeren mit folgenden Eigenschaftswerten:

RSV	0,35 dl/g
	\bar{M}_v : 90 000
Ätherextrakt	53%
Penetration	18
Schmelzviskosität	9000 cP/170°C
Anteil Propen	ca. 16%
Erweichungspunkt (Ring und Kugel)	86°C

Wird die Polymerisation ohne Zusatz von Wasserstoff durchgeführt, erhält man ein weitgehend amorphes Buten-1-Propen-Copolymeres mit einem RSV-Wert von 3,1 dl/g.

Beispiel 4

In einem druckfesten Rührkessel wird Buten-1 in 120 Gewichtsteilen Buten-1 (98%ig) mit Hilfe eines Mischkontaktes aus 0,005 Gewichtsteilen eines durch Reduktion von $TiCl_4$ mit Al erhaltenen kristallinen $TiCl_3$, 0,33 $AlCl_3$ und 0,016 Gewichtsteilen Aluminiumtri-n-butyl (Atomverhältnis Al:Ti = 1,6) bei 90°C und einem Druck von 17 bis 12 atü polymerisiert. Während der Polymerisationszeit von 3 Stunden werden 2,5 Gewichtsteile Äthylen zugegeben. Anschließend wird die Polymerisation durch Zugabe von 0,1 Gewichtsteil 10prozentiger wäßriger Ammoniaklösung gestoppt. In einem Verdampfer wird das nicht umgesetzte Äthylen und Buten-1 mit geringen Anteilen von niedrigsiedenden Oligomeren bei 140°C abgetrennt. Das in einem Umsatz von 59% erhaltene weitgehend amorphe Polymere hat folgende Eigenschaftswerte:

RSV	0,5 dl/g
	\bar{M}_v : 132 000
Ätherextrakt	92%
Penetration	34
Schmelzviskosität	32 000 cP/170°C
Brechpunkt nach Fraaß	-45°C
Äthenanteil etwa	2%

Setzt man anstelle des Aluminiumtri-n-butyls eine äquimolekulare Menge Aluminiumtripropyl ein, so erhält man vergleichbare Produkte.